

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-077063

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
C09K 3/14

(21)Application number : 11-252548

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS SILICON
CORP

(22)Date of filing : 07.09.1999

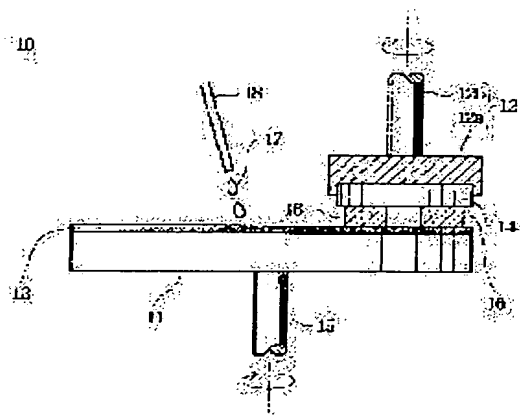
(72)Inventor : KANDA HAJIME
KONDO HIDEYUKI
TOMINAGA MASAOKI
SAKAMOTO HIDEKI

(54) ABRASIVE LIQUID FOR SILICON WAFER AND POLISHING METHOD USING THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a contamination of a metal film, which is generated in a rough polishing process, specially a contamination due to a copper film or a nickel film, at low cost and to raise the polishing rate of a silicon wafer.

SOLUTION: Amines consisting of either or both of a 2-(2-aminoethyl amino)ethanol and a piperazine are contained in an abrasive particle-containing slurry. Moreover, one kind of the chelate agent or more than two kinds of the chelate agents selected from a group of chelate agents consisting of a diethylene triaminepentaacetic acid, an ethylene diaminetetraacetic acid, a nitrilotriacetic acid, an iminodiacetic acid, a hydroxyethyl iminodiacetic acid, a triethylene tetraaminehexaacetic acid, a 1,3-propane diaminetetraacetic acid and an ethyleneglycol diethylether diaminetetraacetic acid and sodium salts of those diethylene triaminepentaacetic acid, ethylene diaminetetraacetic acid, nitrilotriacetic acid, iminodiacetic acid, hydroxyethyl iminodiacetic acid, triethylene tetraaminehexaacetic acid, 1,3-propane diaminetetraacetic acid and ethyleneglycol diethyl ether diaminetetraacetic acid is or are contained in the slurry. At the time of a polishing of a silicon wafer 16, an abrasive liquid contains the abrasive particles, the amines and the chelate agent at the rates of 0.01 to 10 wt.%, 0.01 to 0.2 wt.% and 1×10^{-5} to 3×10^{-3} mol/l.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-77063

(P 2001-77063A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 L 21/304

6 2 2

H 0 1 L 21/304

6 2 2 D

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 Z

5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数 8

O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-252548

(22) 出願日 平成11年9月7日 (1999. 9. 7)

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(72) 発明者 神田 肇

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マ
テリアル株式会社シリコン研究センター内

(72) 発明者 近藤 英之

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マ
テリアル株式会社シリコン研究センター内

(74) 代理人 100085372

弁理士 須田 正義

最終頁に続く

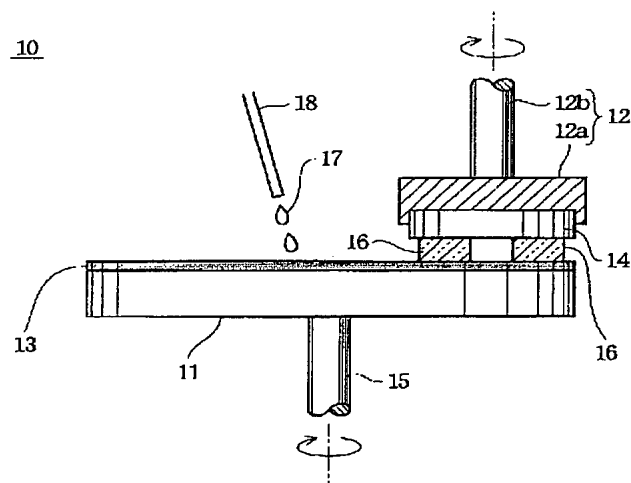
(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハの研磨液及びこれを用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 安価で、粗研磨工程で生じる金属汚染、特に銅又はニッケルによる汚染を低減させ、研磨速度を向上させる。

【解決手段】 研磨粒子を含むスラリーに2- (2-アミノエチルアミノ) エタノール又はピペラジンのいずれか一方又は双方からなるアミン類を含有する。更にジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレントトラアミン六酢酸、1, 3-プロパンジアミン四酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸及びそれらのナトリウム塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上のキレート剤を含有する。シリコンウェーハの研磨時に研磨液は、研磨粒子0. 01~10重量%、アミン類0. 01~0. 2重量%、キレート剤 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ の割合で含む。

10



10 片面研磨装置
11 回転定盤
12 ウェーハ保持具
12a 加圧ヘッド
12b シャフト

13 研磨用パッド
14 研磨プレート
16 シリコンウェーハ
17 研磨液
18 配管

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 研磨粒子を含むスラリーに 2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール又はピペラジンのいずれか一方又は双方からなるアミン類を含有するシリコンウェーハの研磨液。

【請求項 2】 シリコンウェーハの研磨時に研磨粒子 0.01～10 重量%と、アミン類 0.01～0.3 重量%とを含む請求項 1 記載のシリコンウェーハの研磨液。

【請求項 3】 研磨粒子及びアミン類を含み、更にジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、1, 3-プロパンジアミン四酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸及びそれらのナトリウム塩からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のキレート剤を含有する請求項 1 記載のシリコンウェーハの研磨液。

【請求項 4】 シリコンウェーハの研磨時に研磨粒子 0.01～10 重量%と、アミン類 0.01～0.3 重量%と、キレート剤 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ とを含む請求項 3 記載のシリコンウェーハの研磨液。

【請求項 5】 研磨粒子を含むスラリーに 2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール又はピペラジンのいずれか一方又は双方からなるアミン類を含有する研磨液を用いてシリコンウェーハを研磨することを特徴とするシリコンウェーハの研磨方法。

【請求項 6】 研磨粒子 0.01～10 重量%と、アミン類 0.01～0.3 重量%とを含む研磨液を用いて研磨する請求項 5 記載のシリコンウェーハの研磨方法。

【請求項 7】 研磨粒子及びアミン類を含み、更にジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、1, 3-プロパンジアミン四酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸及びそれらのナトリウム塩からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のキレート剤を含有する研磨液を用いて研磨することを特徴とする請求項 5 記載のシリコンウェーハの研磨方法。

【請求項 8】 研磨粒子 0.01～10 重量%と、アミン類 0.01～0.3 重量%と、キレート剤 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ とを含む研磨液を用いて研磨する請求項 7 記載のシリコンウェーハの研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンウェーハの機械的・化学的研磨における研磨液及びこれを用いた研磨方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シリコン単結晶インゴットから切出されてスライスされたシリコンウェーハは、機械研磨（ラッ

ピング）、化学エッチング等の工程を経た後、機械的な物理的研磨と化学的研磨とを組み合わせた機械的・化学的研磨（メカノケミカルポリッシング）が行われる。この機械的・化学的研磨工程では、保持具に取付けたシリコンウェーハを回転定盤上に貼付けたポリエステル製のフェルト、ラミネート等の柔らかい研磨用パッドに押付け、研磨液を滴下しながら研磨用パッドを回転することにより、ウェーハ表面を鏡面上に研磨する。この研磨工程で用いられる研磨液は、例えば、シリカ（ SiO_2 ）等の研磨粒子をアルカリ水溶液（水酸化カリウム： KOH 、水酸化ナトリウム： NaOH 、アンモニア： NH_4OH 等）に分散したスラリー状に構成される。また研磨速度を促進させるためアミン類やアルデヒド等の有機アルカリが添加される。更に研磨工程におけるシリコンウェーハ表面への金属汚染を低減するためにキレート剤が添加される。この研磨液の原材料には元々金属不純物が含まれておりこれが研磨中にウェーハを汚染する原因となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これら有機アルカリは、ウェーハ表面の金属不純物を低減する効果はほとんどないばかりか、ある種のアミン類の還元性は研磨速度を促進する作用がある一方で研磨剤中の金属不純物を還元してウェーハ上やウェーハ内を金属汚染する原因にもなり問題となっていた。また、多種類のキレート剤の中から金属不純物、特に現在最も問題となっている銅の汚染を低減するために最適なキレート剤を選択されておらず、またその濃度も決定されていない。更に、研磨液中のキレート剤の種類によってはウェーハ表面の汚染を防止する効果が不十分であったり、汚染防止効果を高めるためには大過剰に添加しなければならず経済的ではなかった。また、研磨液中に含まれる不純物を除去したり高純度の原材料を使うと高コストになる問題点もあった。本発明の目的は、安価で、研磨工程で生じる金属汚染、特に銅又はニッケルによる汚染を低減させ、研磨速度を向上させるシリコンウェーハの研磨液及びこれを用いた研磨方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 に係る発明は、研磨粒子を含むスラリーに 2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール又はピペラジンのいずれか一方又は双方からなるアミン類を含有するシリコンウェーハの研磨液である。請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、シリコンウェーハの研磨時に研磨粒子 0.01～10 重量%と、アミン類 0.01～0.3 重量%とを含むシリコンウェーハの研磨液である。請求項 1 及び 2 に係る発明では、アミン類が研磨速度を促進させるとともにウェーハ表面及び内部の金属、特に銅又はニッケルによる汚染を低減する。上記割合で研磨粒子とアミン類を含んだ研磨液は研磨速度が促進されるとともに、より

効果的に金属汚染を低減することができる。

【0005】請求項3に係る発明は、請求項1に係る発明であって、研磨粒子及びアミン類を含み、更にジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、1, 3-プロパンジアミン四酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸及びそれらのナトリウム塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上のキレート剤を含有するシリコンウェーハの研磨液である。請求項4に係る発明は、請求項3に係る発明であって、シリコンウェーハの研磨時に研磨粒子0.01~10重量%と、アミン類0.01~0.3重量%と、キレート剤 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ とを含むシリコンウェーハの研磨液である。請求項3及び4に係る発明では、キレート剤を更に含むことにより、銅を研磨液中で安定化してシリコンウェーハ表面及び内部への金属汚染を効果的に抑制することができる。上記割合で研磨粒子、アミン類及びキレート剤を含んだ研磨液は研磨速度が促進されるとともに、より効果的に金属汚染を低減することができる。

【0006】なお、請求項1及び3において、「研磨液」とは、研磨液を製造した直後のいわゆる研磨スラリー（研磨剤原液）のみならず、シリコンウェーハ加工時の研磨スラリー（研磨剤原液）を純水で希釈した研磨液の双方を意味する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を説明する。本発明の研磨液は機械的・化学的研磨で用いられる研磨液であり、研磨粒子をアルカリ水溶液等に分散したスラリー状に構成される。このスラリーには次に述べるアミン類が添加される。研磨粒子としては、例えば、シリカ、セリア (CeO_2)、アルミナ (Al_2O_3) 等が、アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等がそれぞれ挙げられる。このアルカリ水溶液により研磨液のpHは10~11.5に調整される。pHが10未満では研磨レートが低下するおそれがあり、11.5を越えるとシリカ等の研磨粒子が溶解したり、或いはウェーハが面荒れを起こし易くなる。

【0008】本発明のアミン類には2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール又はピペラジンのいずれか一方又は双方が挙げられる。本発明のアミン類の組合せは2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール又はピペラジンのみならず、他のアミン類を含んでもよい。他のアミン類を例示すれば、アミノエタノール、エチレンジアミン、メチルアミン、N-N'-N'-N'-テトラメチルエチレンジアミン、p-フェニレンジアミン等が挙げられる。他のアミン類は本発明のアミン類の作用効果を低減させないようにするため、本発明のアミン類と同等若しくは少量用いることが好ましい。本発明の2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールとピペラジンは他のア

ミン類と同様に研磨速度を促進させる作用がある上、他のアミン類には見られないシリコンウェーハへの銅又はニッケルによる汚染を低減する効果がある。これは、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールやピペラジンが研磨液中の銅又はニッケルに対して配位子として作用して銅又はニッケルを液中で安定化しているためと推定される。

【0009】また、本発明の研磨液にはシリコンウェーハへの金属汚染を効果的に低減するためにキレート剤を添加することが好ましい。本発明のキレート剤にはジエチレントリアミン五酢酸（以下、DTPAという。）、エチレンジアミン四酢酸（以下、EDTAという。）、ニトリロ三酢酸（以下、NTAという。）、イミノ二酢酸（以下、IDAという。）、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸（以下、HIDAという。）、トリエチレンテトラアミン六酢酸（以下、TTHAという。）、1, 3-プロパンジアミン四酢酸（以下、PDTPAという。）、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸（以下、GEDTAという。）及びそれらのナトリウム塩等からなる群より選ばれた1種又は2種以上が挙げられる。本発明のキレート剤の組合せは、DTPA等の一部を含み、残部が上述していない他のキレート剤の場合も含む。これらのキレート剤は研磨液中の金属、特に銅又はニッケルに対して配位結合して銅又はニッケルを研磨液中で安定化してシリコンウェーハの金属汚染を抑制することができる。既にウェーハ表面に漂っている（強固には結合していない）金属を容易にキレート化して取り除くように作用する。このため、ウェーハの金属汚染物質を効果的に低減することができる。

【0010】スラリー状の研磨液（研磨剤原液）は研磨装置で使用する際には純水で2~50倍に希釈される。希釈された研磨液を100重量%とするとき研磨粒子は0.01~10重量%含まれ、アミン類は0.01~0.3重量%含まれ、キレート剤は $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 含まれる。アミン類の好ましい濃度は0.05~0.1重量%である。0.01重量%未満であると汚染を低減する効果が不十分であり、0.3重量%を超えても汚染を低減する効果の向上は見込めない。キレート剤の好ましい濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ である。 $1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 未満であると汚染を低減する効果が不十分であり、 $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ を超えても汚染を低減する効果の向上は見込めない。

【0011】本発明の研磨液を用いてシリコンウェーハを粗研磨するときの研磨方法には、片面研磨方法及び両面研磨方法がある。図1に片面研磨装置10を示す。この研磨装置10は回転定盤11とウェーハ保持具12を備える。回転定盤11は大きな円板であり、その底面中心に接続されたシャフト15によって回転する。回転定盤11の上面には研磨用パッド13が貼付けられる。ウェーハ保持具12は加圧ヘッド12aとこれに接続して加

圧ヘッド 12 a を回転させるシャフト 12 b からなる。加圧ヘッド 12 a の下面には研磨プレート 14 が取り付けられる。研磨プレート 14 の下面には複数枚のシリコンウェーハが貼付けられる。回転定盤 11 の上部にはスラリー状の研磨液 17 を供給するための配管 18 が設けられる。

【0012】この研磨装置 10 によりシリコンウェーハ 16 を研磨する場合には、加圧ヘッド 12 a を下降してシリコンウェーハ 16 に所定の圧力を加えてウェーハ 16 を押さえる。配管 18 から研磨液 17 を研磨用パッド 13 に供給しながら、加圧ヘッド 12 a と回転定盤 11 とを同一方向に回転させて、ウェーハ 16 の表面を平坦状に研磨する。

【0013】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例 1> 先ず、CZ 法により育成されたシリコン単結晶インゴットから切出されスライスされたシリコンウェーハをラッピングし、面取り加工を施し、化学エッチングした後、機械的・化学的研磨工程を行った。粗研磨工程に用いる研磨液として、 SiO_2 の研磨粒子が分散した研磨スラリー 1 (研磨剤原液) を用意し、この研磨スラリー 1 を SiO_2 濃度が 2.0 重量% となるように純水で希釈した。この希釈液に 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールを濃度が 0.12 重量% となるように添加混合し、 pH 11.0 となるように水酸化ナトリウムを添加混合して研磨液とした。この研磨液に原子吸光分析用の標準銅溶液 (銅濃度が 1000 ppm の硝酸銅溶液) を添加して銅濃度が 0.1 ppb となるように研磨液を強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を図 1 に示す研磨装置 10 により 10 分間行った。以下、実施例 2~14、比較例 1~6 の粗研磨も同様に図 1 に示す研磨装置により行った。

【0014】また、 pH 調整は実施例 2~14、比較例 1~6 も同様にアミン類、キレート剤等の添加後に、 pH 11.0 以下の場合には水酸化ナトリウムを、 pH 11.0 以上の場合には塩酸をそれぞれ用いて行った。

【0015】<実施例 2> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例 1 と同じ希釈液 (SiO_2 濃度: 2.0 重量%) にピペラジンを濃度が 0.12 重量% となるように添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例 1 と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 10 分間行った。

【0016】<実施例 3> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例 1 と同じ希釈液 (SiO_2 濃度: 2.0 重量%) に 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールとピペラジンをそれぞれの濃度が 0.12 重量% となるように添加混合して研磨液とし

た。この研磨液を実施例 1 と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 10 分間行った。

【0017】<比較例 1> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例 1 と同じ希釈液 (SiO_2 濃度: 2.0 重量%) に何も加えずにそのままこの希釈液を研磨液とした。この研磨液を実施例 1 と同様に強制的に銅で汚染させた。この研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 10 分間行った。

【0018】<比較例 2> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例 1 と同じ希釈液 (SiO_2 濃度: 2.0 重量%) にアミノエタノールを濃度が 0.12 重量% となるように添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例 1 と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 10 分間行った。

【0019】<実施例 4> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、粗研磨工程に用いる研磨液として、水酸化ナトリウムで安定化された市販のコロイダルシリカを用意し、これを SiO_2 濃度が 2.0 重量% となるように純水で希釈した。この希釈液に 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールとピペラジンをそれぞれの濃度が 0.04 重量% となるようにそれぞれ添加混合したものを研磨液とした。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 30 分間行った。

【0020】<実施例 5> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例 4 と同じ希釈液に 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールとピペラジンをそれぞれの濃度が 0.04 重量% となるように、また DTPA を濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合したものを研磨液とした。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 30 分間行った。

【0021】<実施例 6> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例 4 と同じ希釈液に 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールとピペラジンをそれぞれの濃度が 0.04 重量% となるように、また EDTA を濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合したものを研磨液とした。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 30 分間行った。

【0022】<実施例 7> 実施例 1 と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例 4 と同じ希釈液に 2- (2-アミノエチルアミノ) エタノールとピペラジンをそれぞれの濃度が 0.04 重量% となるように、また IDA を濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合したものを研磨液とした。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を 30 分間行った。

【0023】＜実施例8＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液に2-（2-アミノエチルアミノ）エタノールとピペラジンをそれぞれの濃度が0.04重量%となるように、またジエチレントリアミン五酢酸のナトリウム塩（以下、DTPA5Naという。）を濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合したものを研磨液とした。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を30分間行った。

【0024】＜比較例3＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液に2-（2-アミノエチルアミノ）エタノールとピペラジンをそれぞれの濃度が0.04重量%となるように、またN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（以下、HEDTAという。）を濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合したものを研磨液とした。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を30分間行った。

【0025】＜実施例9＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にピペラジンを濃度が0.04重量%となるように添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を30分間行った。

【0026】＜実施例10＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にピペラジンを濃度が0.04重量%、DTPAを濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を30分間行った。

【0027】＜実施例11＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にピペラジンを濃度が0.04重量%、DTPAを濃度が $5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を30分間行った。

【0028】＜実施例12＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にピペラジンを濃度が0.06重量%、DTPAを濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を30分間行った。

【0029】＜比較例4＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液を研磨液とした。この研磨液に何も加えずにそのままこの希釈液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェー

ハの粗研磨を30分間行った。

【0030】＜実施例13＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にピペラジンを濃度が0.12重量%となるように添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を10分間行った。

【0031】＜実施例14＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にピペラジンを濃度が0.12重量%、DTPAを濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を10分間行った。

【0032】＜比較例5＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にアミノエタノールを濃度が0.12重量%となるように添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を10分間行った。

【0033】＜比較例6＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例4と同じ希釈液にアミノエタノールを濃度が0.12重量%、DTPAを濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となるようにそれぞれ添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を10分間行った。

【0034】＜実施例15＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例1と同じ希釈液（ SiO_2 濃度：2.0重量%）に2-（2-アミノエチルアミノ）エタノールとアミノエタノールをそれぞれの濃度が0.04重量%となるように添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を10分間行った。

【0035】＜比較例7＞実施例1と同様にして得られたシリコンウェーハを用意し、実施例1と同じ希釈液（ SiO_2 濃度：2.0重量%）に2-（2-アミノエチルアミノ）エタノールを濃度が0.04重量%、アミノエタノールを濃度が0.08重量%となるようにそれぞれ添加混合して研磨液とした。この研磨液を実施例1と同様に強制的に銅で汚染させた。このように混合された研磨液を用いて上記シリコンウェーハの粗研磨を10分間行った。

【0036】＜比較評価＞シリコンウェーハの表面を粗研磨した後のCuの濃度と研磨速度を測定した。実施例1～3、15及び比較例1、2、7の結果を表1に、実

施例4～8及び比較例3の結果を表2に、実施例9～12及び比較例4の結果を表3に、また実施例13、14及び比較例5、6の結果を表4にそれぞれ示す。

【0037】なお、Cuの濃度は特開平9-064133号公報に開示されている方法を用いて測定した。即ち、シリコンウェーハを400℃の温度で15分間加熱処理し、加熱処理後にウェーハ表面に析出した銅の酸化*

*物を2%HF+2%H₂O₂水溶液で溶解・回収して原子吸光分析法にてCu濃度の測定を行った。なお、表中の研磨後のCu濃度で「 $<1.0 \times 10^9$ 」は分析検出限界以下であることを示す。

【0038】

【表1】

	スラリー-希釈割合 SiO ₂ 濃度 (重量%)	アミン類		Cu 強制汚染 (ppb)	研磨後の Cu濃度 (/cm ²)	研磨速度 (μ m/分)
		濃度(重量%)	添加物			
実施例1	2.0wt% 研磨スラリー-1	0.12	2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	0.1	5.2×10 ⁹	0.68
" 2		0.12	ヒ [°] ペ [°] ラジ [°] ン	0.1	7.9×10 ⁹	0.59
" 3		0.12	2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	0.1	5.0×10 ⁹	0.72
		0.12	ヒ [°] ペ [°] ラジ [°] ン			
" 15		0.04	2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	0.1	7.4×10 ⁹	0.63
		0.04	アミノエタノール			
比較例1		—	—	0.1	5.0×10 ¹¹	0.32
" 2		0.12	アミノエタノール	0.1	2.6×10 ¹¹	0.53
" 7		0.04	2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	0.1	7.0×10 ¹¹	0.64
		0.08	アミノエタノール			

【0039】表1では各々のアミン類と銅汚染量の関係を示している。実施例1～3では比較例1及び2に比べてCu濃度が100分の1程度に減少していた。また実施例1～3では本発明のアミン類が添加されていない比較例1と比べて各研磨速度が高くなっていた。実施例15と比較例7はCu汚染低減効果を有する2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールとCu汚染促進効果を有するアミノエタノールの組合せからなるアミン類を添加

した例を示している。表1より明らかなように汚染促進効果を有するアミン類の濃度が低ければ実施例15のように汚染低減効果が勝り汚染を低減することができる。しかしながら汚染促進効果を有するアミン類の濃度が高ければ比較例7のようにCu濃度が増加することが判る。

【0040】

【表2】

	スラリー希釈割合 SiO ₂ 濃度 (重量%)	アミン類添加物 (重量%)	キレート剤添加物 (mol/l)	Cu 強制汚染 (ppb)	研磨後の Cu濃度 (/cm ²)	研磨速度 (μm/分)
実施例4	2.0wt% コロイダルシリカ	0.04% 2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール ピペラジン	—	0	5.1×10 ⁹	0.55
" 5			1×10 ⁻³ DTPA	0	<1.0×10 ⁹	0.57
" 6			1×10 ⁻³ EDTA	0	2.9×10 ⁹	0.60
" 7			1×10 ⁻³ IDA	0	5.1×10 ⁹	0.58
" 8			1×10 ⁻³ DTPA5Na	0	<1.0×10 ⁹	0.62
比較例3			1×10 ⁻³ HEDTA	0	1.8×10 ¹⁰	0.59

【0041】表2では各々のアミン類とキレート剤の種類の関係を示している。HEDTAを添加した比較例3と比べて、実施例4～8ではいずれもCu濃度が低減している。特に実施例5のDTPA及び実施例8のDTPA5Naを添加している場合は銅を強制汚染していない*

*こともあって、Cu濃度が検出限界以下と効果的に低減されていることが判る。

【0042】

【表3】

	スラリー希釈割合 SiO ₂ 濃度 (重量%)	アミン類添加物 (重量%)	キレート剤添加物 (mol/l)	Cu 強制汚染 (ppb)	研磨後の Cu濃度 (/cm ²)	研磨速度 (μm/分)
実施例9	2.0wt% コロイダルシリカ	0.04% ピペラジン	—	0.1	1.8×10 ¹⁰	0.52
" 10		0.04% ピペラジン	1×10 ⁻⁴ DTPA	0.1	1.2×10 ¹⁰	0.52
" 11		0.04% ピペラジン	5×10 ⁻⁴ DTPA	0.1	5.9×10 ⁹	0.52
" 12		0.06% ピペラジン	1×10 ⁻³ DTPA	0.1	4.5×10 ⁹	0.58
比較例4		—	—	0.1	1.8×10 ¹¹	0.29

【0043】表3はアミン類にピペラジンを用いたときのDTPAの濃度変化と銅汚染量の関係を示している。比較例4と比べて、実施例9及び10では粗研磨後のCu汚染を低減する効果があった。特に実施例11及び12ではウェーハ表面のCu濃度は10⁹atoms/c

m²台の低濃度のレベルであり、効果的にCuが抑制されていることが判る。

【0044】

【表4】

	スラリー-希釈割合 SiO ₂ 濃度 (重量%)	アミン類添加物 (重量%)	キレート剤添加物 (mol/l)	Cu 強制汚染 (ppb)	研磨後の Cu濃度 (/cm ²)	研磨速度 (μm/分)
実施例13	2.0wt% コロイダルシリカ	0.12% ピペラジン	—	0.1	5.7×10 ⁹	0.65
" 14		0.12% ピペラジン	1×10 ⁻³ DTPA	0.1	<1.0×10 ⁹	0.66
比較例5		0.12% アミノエタノール	—	0.1	7.4×10 ¹¹	0.53
" 6		0.12% アミノエタノール	1×10 ⁻³ DTPA	0.1	1.7×10 ¹¹	0.58

【0045】表4ではアミンの種類とキレート剤の効果の関係を示している。比較例5及び6のアミノエタノールを添加した場合では研磨後のCu濃度は高濃度を示しており汚染量が多い。また、キレート剤を添加してもピペラジンの場合と比較して汚染は低くなっていない。これはアミノエタノールがキレート剤の効果を阻害している可能性が示唆される。これに対して実施例13及び14では、ウェーハ表面のCu濃度は10⁹atoms/cm²台の低濃度のレベルであり、効果的にCuが抑制されていることが判る。

【0046】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、研磨粒子を含むスラリーに2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール又はピペラジンのいずれか一方又は双方からなるアミン類を添加するか、或いはこのアミン類に加えて更にジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸及びそれらのナトリウム塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上のキ

レート剤を添加することにより、銅又はニッケルによるシリコンウェーハの汚染を抑制し、更に研磨速度を促進させることができる。特にアミン類で汚染を抑制するため、キレート剤を低濃度の添加に抑えることができ、経済的な研磨剤が得られる。また、研磨液を高純度化した

20

キレート剤を大量に添加することなく安価に金属汚染を低減することができる。

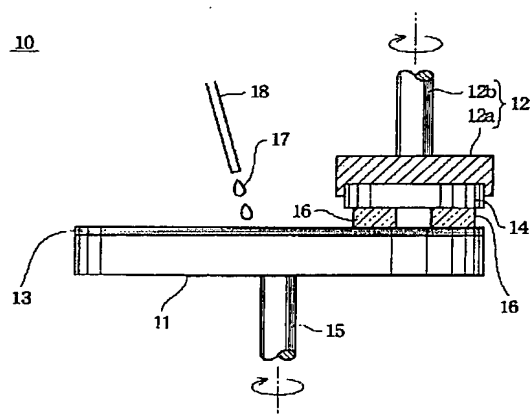
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の研磨液を用いてシリコンウェーハを粗研磨するときの片面研磨装置の構成図。

- 10 片面研磨装置
- 11 回転定盤
- 12 ウェーハ保持具
- 12a 加圧ヘッド
- 12b シャフト
- 13 研磨用パッド
- 14 研磨プレート
- 16 シリコンウェーハ
- 17 研磨液
- 18 配管

30

【図1】



- | | |
|------------|-------------|
| 10 片面研磨装置 | 13 研磨用パッド |
| 11 回転定盤 | 14 研磨プレート |
| 12 ウェーハ保持具 | 16 シリコンウェーハ |
| 12a 加圧ヘッド | 17 研磨液 |
| 12b シャフト | 18 配管 |

フロントページの続き

(72)発明者 富永 正秋
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社シリコン研究センター
内

(72)発明者 坂本 秀樹
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社シリコン研究センター
内